



TITLE:

光誘起相転移(物性研短期研究会報告「一次相転移に伴うメゾスコピック構造の形成とそのダイナミックス」,研究会報告)

AUTHOR(S):

十倉, 好紀

---

CITATION:

十倉, 好紀. 光誘起相転移(物性研短期研究会報告「一次相転移に伴うメゾスコピック構造の形成とそのダイナミックス」,研究会報告). 物性研究 1991, 55(5): 543-544

ISSUE DATE:

1991-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/94419>

RIGHT:

## 水 素 結 合 錯 体

分子研 三 谷 洋 興

水素結合に関する研究の歴史は古く、これまでに膨大な資料が蓄積されているが、水素結合の動的な性質、例えば赤外振動スペクトル等の基本的性質は今だその内容が明らかとなっていない。その要因の一つに、水素結合を介した電子-プロトン相互作用の特異性にある。ここでは、この特異性が最も著るしく現われる水素結合を含む電荷移動型錯体を取り上げ、その振動および電子スペクトルの特徴および高圧下の振舞いについて紹介し、電子-プロトン相互作用がどのような姿で現われるかを示した。さらに、高圧下の挙動を電子-プロトンの連動というメゾスコピックな観点から捉え、このモデルに基づいた新物質開発の基本方針について言及した。最後に、現在進めている物質開発の具体例を示した。

## ガ ル ビ ノ キ シ ル の ス ピ ン ソ リ ト ン

分子研 阿波賀 邦 夫

物性研 木下 實

有機中性ラジカル、ガルビノキシル ( $S=1/2$ ) は、85K 以下の低温相で Alternating Antiferromagnetic Chain を形成していると考えられている。ガルビノキシル低温相の単結晶 EPR スペクトルを測定したところ、従来から知られている三重項励起子とともに、スピンソリトンの熱励起と解釈できる二重項励起を見いだした。活性化エネルギーは  $\Delta=12\text{meV}$  となり、これは三重項励起子の  $\Delta$  の 27% に相当する。またスピンソリトンの励起は吸収線形にも明確に現れており、エキシトン間の相互作用が示唆された。

## 光 誘 起 相 転 移

東大・理 十 倉 好 紀

局所的な光励起状態が、マクロな、あるいはメゾスコピックな空間のスケールで秩序変数の変化をもたらす可能性を検討した。特に、強い電子-格子相互作用を有し、かつ一次相転移を示す擬 1 次元有機物質を例にとり上げて論じた。

既に光誘起転移が見い出されている系として、共役ポリユーポリジアセチレンがある。ポリジアセチレンはボンド長が僅かに異なる 2 通りの構造 (A 相および B 相) をとり、温度によって相互の相変化を示す。しかし、また光励起によるポーラロンまたはポーラロン対の生成によっても、同様の A  $\rightarrow$  B の相変化が起こることが見い出されている。この光誘起変化には、ある臨界的な光強度が

必要であり、鎖間相互作用（3次元性）が比較的強い場合に相当することが指摘されている。

一方、1次元性が強い場合の例として、スピナーパイエルズ転移を示す有機電荷移動錯体の例を示した。多くの錯体では、パイエルズ相（低温相）を光励起すると、パイエルズ歪のない分子ドメイン（高温相）が生成され（吸収された1個のフォトンに対し、20-100分子サイトの割合）、これがほぼ  $t^{-1/2}$  の時間依存性で消滅する様子が観測）される。これは、単純な光熱変換によって起こった過渡的な転移ではなく、光によって注入されたドメイン壁の再結合過程によると理解できる。

また、協力現象に基づく光誘起構造変化の新しい例として、プロトンを介在して繋がった擬1次元  $\pi$  分子結晶とそのドメイン壁励起の可能性を論じた。

### 錯体結晶での光注入ドメイン構造

東大・理 腰 原 伸 也

十 倉 好 紀

低次元有機錯体結晶では、強い電子-格子相互作用に起因する相転移現象が数多くの物質で報告されている。またその相転移点付近で測定される大きな誘電率や特異な伝導現象の発現には、ドメイン壁やソリトンといった非線形励起の運動が重要な役割を演じていると考えられている。ここでは中性-イオン性相転移を起こすことで有名な TTF-CA 単結晶と、スピナーパイエルズ的な二量体化転移を起こすことで知られているラジカル塩アルカリ (K, Rb)-TCNQ 単結晶について、相転移点の上下を含む温度域について、光励起によって注入されるドメイン励起の動的挙動を報告する。まず TTF-CA についてであるが、この結晶は、アクセプター ( $A^{-P}$ : クロラニル) とドナー ( $D^{+}$ : TTF) が交互に一次元的に積層し、 $T_c(81K)$  以下でイオン性相 ( $I: \rho \simeq 0.6$ )、 $T_c$  以上で中性相 ( $N: \rho \simeq 0.3$ ) となっている。その電荷移動量の違いは反射スペクトルに明瞭に現われる (図1参照)。この結晶をN相に保って 5800Å のパルス光または 5145Å のCW光を照射するとN相とI相の反射差スペクトルが光誘起スペクトルとして測定された (図1参照)。得られた結果から、以下の点が明らかとなった。(1) N相中にI相のドメインが注入され、その大きさはI光子当たり80D Aペアにも及ぶ。(2) 光伝導と光誘起反射率変化の温度依存性がほぼ一致しており光注入されたドメインと光励起荷電担体が密接な関連を持っている。(3) I相中に光注入されるN相ドメインの大きさの温度依存性は、QCl<sub>3</sub> (クロラニル: QCl<sub>3</sub> と違ってイオン性になりにくい) のドーピングによってI相中に誘起されるN相の大きさの温度依存性とよく一致する。アルカリ-TCNQについても同様な測定から、二量体化歪 (BOW) が発生している結晶中に、非二量体化 (non-BOW) したドメインが光注入されることが明らかとなった。